

Warszawa, 28 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



G03c 7/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23286.

André Polgar
(Paryż, Francja)
i Karl Halmos
(Paryż, Francja).

~~Kl. 57 b, 18/01.~~
57b, 7/02

Sposób wytwarzania wielobarwnych warstw do kopjowania świetlnego metodą wybielania.

Zgłoszono 31 sierpnia 1934 r.

Udzielono 26 maja 1936 r.

Trudności, napotykane przy wytwarzaniu wielobarwnych warstw do kopjowania świetlnego metodą wybielania, stanowiło, że trzeba było z pomiędzy licznych barwników wyszukać takie, które wybielają się równoległe (synchronicznie), dalej zaś takie mieszaniny uczulaczy, które równomiernie przyspieszają wybielanie się składników warstwy.

Prócz spełnienia tych postulatów, mieszanina powinna przed naświetlaniem wykazywać również obojętny odcień barwny, a to ze względu na odtwarzanie niekolorowych części oryginału na kopji. Na przeszkodzie temu stoi niejednakowa zdolność barwienia poszczególnych barwników.

Przy opracowywaniu niniejszego wynalazku procentowe wybielanie barwników przedstawione zostało jako funkcja stężenia uczulacza, przyczem znaleziono pewien obszar, w obrębie którego krzywe wybielania poszczególnych barwników bardzo się do siebie zbliżają lub też zamykają między sobą niewielką tylko powierzchnią.

Jeżeli tak zwane okresy połowicznych wartości barwników (t. j. okresy czasu, w ciągu którego przemianie ulega połowa całkowitej ilości barwnika) przedstawi się na rysunku jako funkcję stężenia uczulacza, to otrzyma się wykresy, przedstawione na fig. 1 i 2.

Krzywa *a* na fig. 1 odpowiada erytrynie (czterojodkowi fluoresceiny), krzy-

wa *b* — auraminie, *c* — błękitowi metylenowemu przy zastosowaniu anetolu w charakterze uczulacza.

Na fig. 2 krzywa *a* odpowiada erytrozynie, krzywa *b* — fluoresceinie, *c* — błękitowi Wiktorja (trójaminodwufenylnafylometan). W charakterze uczulacza zastosowano tiomocznik alylowy.

Jeżeli zastosuje się znalezione stężenie uczulaczy, to wybielenie będzie się odbywało, praktycznie biorąc, synchronicznie (skoro już działała pewna ilość światła). Rezultat ten wynika bezpośrednio z wykresu na fig. 3, przedstawiającego stopień wybielenia w zależności od czasu naświetlania w przypadku stosowania barwników, jak na fig. 1, oraz 3% anetolu w charakterze uczulacza.

Z fig. 1 i 2 odczytuje się stosowne stężenie uczulaczy. Jeżeli np. na fig. 1 stężenie uczulaczy podwyższy się o 1%, to wartość rzędnej zmieni się na krzywej erytrozyny o około 30%, natomiast na obydwu pozostałych krzywych nie nastąpi prawie żadna zmiana.

W praktyce zaleca się naogół zachowywać znaną wartość stężenia uczulacza z dokładnością $\pm 15\%$. Istnieje zatem takie stężenie uczulaczy, przy którym różne barwniki bieleją w stopniu, praktycznie biorąc, jednakowym. Przy tym stężeniu wybielenie powinno po pewnym naświetlaniu minimalnem mieć przebieg prawie równoległy nawet przy niejednakowych natężeniach światła. Można więc stosować takie barwniki, jakie przedtem wcale nie wchodziły w rachubę, mimo że posiadały właściwości bardzo cenne, posilkując się przytem jednym tylko uczulaczem.

Naprzykład, można w zwykły sposób sporządzać i nakładać na papier emulsję z ciemnofioletowej mieszaniny barwników: erytrozyny (czterojodku fluoresceiny), błękitu Wiktorja (trójaminodwufenylnafylometanu) i fluoresceiny. Całkowite stę-

żenie barwników w emulsji wynosi przytem około 1%. Uczulanie skutecznia się przy pomocy np. tiomocznika alylowego. Przy pomocy takiej warstwy po pewnym czasie naświetlania, po którym daje się spostrzec zmiana w barwnikach, można uzyskać przy całkowitem stężeniu uczulacza = 1,5% synchroniczne wybielenie całej warstwy.

Jako uczulacze wchodzi ponadto w rachubę pochodne tiomocznika alylowego, np. pochodna etylometylowa, dwuetylowa, acetylowa, dwuacetylowa, olejki eteryczne, związki aromatyczne, np. nitrobenzen, fenantren; węglowodany, jak poliozy i t. d. lub ich mieszaniny. Doskonale daje się użyć alkaliczny roztwór tiomocznika dwuetylolalylowego i cukru trzcinowego.

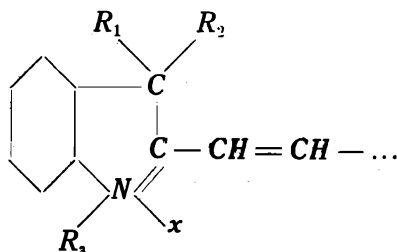
Na drodze prób przekonano się poza tem, że nadspodziewanie wydاتne skrócenie całego okresu naświetlania można osiągnąć, jeżeli z barwników utworzy się pewne układy i zharmonizuje je przez stosowne stężenie uczulaczy. Zjawisko to można zwłaszcza zaobserwować w klasie barwników chinonoiminowych oraz u barwników, które między dwiema grupami indygoidalnemi posiadają dłuższy lub krótszy łańcuch metynowy.

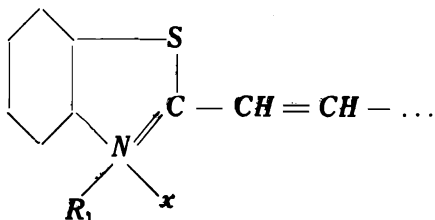
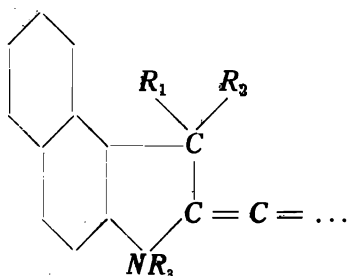
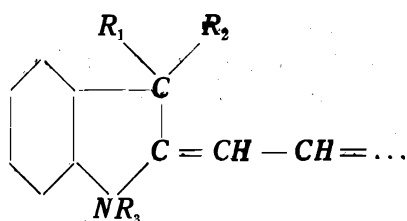
Można stosować mieszaniny barwników, w których występują:

A — azyny,

B — oksyazyny oraz

C — barwniki, które między dwiema grupami indygoidalnemi (indolem, benzo-tiazoliną i t. d.) posiadają dłuższy lub krótszy łańcuch metynowy, np. barwniki, zawierające następujące ugrupowania.





Poza tem jako uzupełnienie mogą występować przedstawiciele innych klas barwników D, np. pochodne trójfenylometanu.

W układach trójbarwnych można zatem tworzyć układy kombinacyjne o następującym składzie:

AAA	BBB
AAB	BBC
AAC	BCC
ABB	CCC
ABC	
ACC	

W układach czterobarwnych można z każdej powyższej grupy utworzyć jeszcze cztery dalsze układy, np. z AAA : AAAA, AAAB, AAAC, AAAD.

W układach wielobarwnych można w ten sam sposób rozwijać dalsze kombinacje.

Doskonałe wyniki otrzymuje się np.

przez skojarzenie barwników grupy C z azynami lub azyn z oksyazynami, przy czym w mieszaninie występować mogą, oczywiście, jako uzupełnienie również barwniki innych klas. Dotychczas nie znano czerwonego barwnika, nadającego się do celów wybielania i dostatecznie wrażliwego. Niespodziewanie stwierdzono, że do tego celu nadają się doskonale safraniny, które dobrze i szybko bieleją, o ile domiesza się do nich dostateczną ilość innych ciał chinonoiminowych.

W ten sposób dostrojona warstwa do wybielania nie posiada jednak przeważnie neutralnego, czarnego lub szarego odcienia ogólnego, wobec czego w czarnych częściach obrazu, w których wybielanie warstwy nie zachodzi, pozostaje jeszcze na kopji ciemny, lecz niekiedy bardzo wyraźny odcień barwny.

W celu uniknięcia tej wady do warstwy dodaje się jednego lub kilku ciał, które w części, nienaświetlonej przy kopjowaniu, stają się czarne lub przynajmniej bardzo ciemne. To pociemnienie może powstawać niekiedy dopiero po wywołaniu. Ciało dodatkowe może być domieszane bezpośrednio do warstwy barwnej lub też może być rozmieszczone jako warstwa dodatkowa pod warstwą barwną lub nad nią. Jako ciała dodatkowego użyć można wielu znanych już związków, np. bezwodników dwuazowych, dwuazydów chinonowych, kwasów dwuazosulfonowych. Przeważnie dają się one mieszać z mieszaniną barwną.

Jako ciało dodatkowe można również stosować chlorek żelazowy $FeCl_3$, który na świetle redukuje się na chlorek żelazowy $FeCl_2$. Przy wywoływaniu taniną chlorek żelazowy $FeCl_3$, niezmieniony na nienaświetlonych miejscach, tworzy czarne odcienie barwne. Obok tego działania ciało dodatkowe może przyspieszyć wybielanie barwników. W podanym wyżej przykładzie następuje przyspieszenie bielenia barwników wskutek utlenienia. Z drugiej

strony wybielanie przyspiesza również tworzenie się $FeCl_2$.

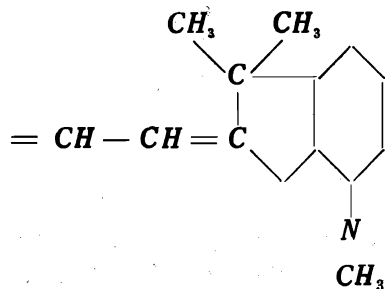
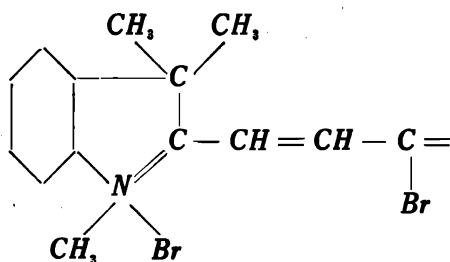
Okazało się, że do wytworzenia warstwy czarnej nadają się bardzo korzystnie warstwy dwuazowe, dające się wywoływać w stanie suchym, wilgotnym lub w strumieniu gazu. Przy wyrobie np. barwnych papierów na odbitki świetlne zapomocą substancji dwuazowej jako ciała dodatkowego, należy zważyć, że promienie świetlne o tych długościach fali, na które dana substancja dwuazowa jest wrażliwa, przenikają obrabiany materiał wszędzie, z wyjątkiem miejsc zupełnie ciemnych. Zachodzi to również, jeżeli poszczególne pola materiału nie działają jako bardzo wąskie filtry świetlne. W takim razie barwniki w papierze na odbitki świetlne muszą być dostatecznie rozcieńczone i należy je uczulone tak, aby gamma warstwy wypadła dostatecznie wielka, a zatem stopniowanie bardzo strome, a farby mimo to zostały dostatecznie dobrze odtworzone.

Przykład. Do 20 g używanej dotychczas mieszaniny dwuazowej dodaje się następującą mieszaninę:

0,05 g safraniny GG

0,50 g flawinduliny

0,08 g następującego preparatu:



1,5 g tiozynaminy

30,0 g 1%-owego roztworu żelatyny.

Po całkowitem roztworzeniu dodaje się jeszcze

0,2 g tiomocznika dwumetylo-alylowego.

Zapomocą nieznacznych zmian stężenia tej substancji można z łatwością usunąć ewentualną asynchroniczność mieszaniny barwnej. W końcu rozcieńcza się ją jeszcze zapomocą 50 g gorącej wody.

Sposób nadaje się przede wszystkim do wyrobu barwnych papierów na odbitki świetlne. W tym przypadku można używać nawet bardzo rozcieńczonych barwników, ponieważ przy odbitkach technicznych wystarcza już samo zaznaczenie odcienia barwy, a głębokie cienie (np. czarne linje) są odtwarzane przy pomocy ciała dodatkowego.

Nakładanie może być uskuteczniane także bez posługiwania się spoiwem, przyczem substancje rozpuszcza się całkowicie lub częściowo w rozpuszczalnikach organicznych. Po nałożeniu barwy schną lub wykryształizowują. Zabieg można przeprowadzać w ten sposób, żeby włókno zabarwiał się dopiero po zwilżeniu wodą, utrwalczem lub wywoływaczem.

Ten sam wynik osiąga się bez rozpuszczenia barwników, a tylko przez wcieranie mialko sproszkowanej stałej masy w całości (barwników i uczulaczy) we włókno papierowe.

Wkońcu należy wspomnieć, że można również zastosować warstwę leukozasad lub pracować w zespole z taką warstwą.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wielobarwnych warstw do kopjowania świetlnego metodą wybielania, znamienny tem, że ze względu na synchroniczne wybielanie stosuje się barwniki, jak np. mieszaniny oksy-

azyny i azyny lub azyny i takich barwników, które posiadają dwie grupy indygoidalne, a między nimi łańcuch metynowy, przy takim stężeniu uczulaczy, jakie daje się ściśle ustalić zapomocą wykresu „wybielanie — uczulanie” lub różni się od tak wyznaczonego stężenia nie więcej jak o $\pm 15\%$, przyczem, ewentualnie, w celu wytworzenia ciemnych miejsc lub linii do warstwy barwnej dodaje się substancji, znanej z techniki kopjowania jednobarwnego, np. bezwodnika dwuazowego, kwasu dwuazosulfonowego, lub substancję taką nakłada się jako oddzielną warstwę.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że nakładanie barwników uskutecznia się bez pomocy spoiwa.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tem, że substancje nakłada się w postaci roztworu w rozpuszczalnikach organicznych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że suche substancje wciera się w powierzchnię, a po naświetleniu zwilża się, przyczem obraz powstaje dopiero po zwilżeniu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że zamiast barwników bielejących używa się w całości lub częściowo leukozasad, które pod działaniem naświetlania przechodzą w barwniki.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, zwłaszcza w zastosowaniu do wytwarzania wielobarwnych technicznych odbitek świetlnych, znamieny tem, że stosuje się nieduże stężenie barwników.

André Polgar.

Karl Halmos.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

